Über die Reduktion des o-Nitroanilins und die Gewinnung aromatischer Derivate des Porphyrexins

Robert Friedrich Leuchs

Über

die Reduktion des o-Nitroanilins und die Gewinnung aromatischer Derivate des Porphyrexins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Robert Friedrich Leuchs
aus Nürnberg.

ACAD. LUDW. MAT. BIBL.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1908.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. O. Piloty, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0134

Inhaltsübersicht.

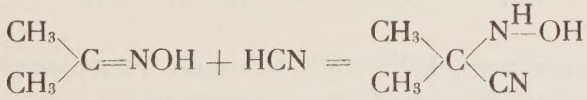
Seite

1. Einleitung.
   Über Adine, über Porphyrexin und Porphyrexid . . . . . 7—14
2. Teil I
   Versuche der Darstellung von Metall-Adinen der Benzolreihe durch Reduktion von o-Nitranilin . . . . . 15—19
3. Teil II.
   Versuche der Darstellung von Analogen des Porphyrexins und des Porphyrexids in der Benzolreihe . . . . . 20—44
   a) Darstellung von Acetyl-o-Phenylendiamin.
      Reduktion von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure in stark salzsaurer Lösung . . . . . 21—23
      Reduktionsversuche mit Aluminiumamalgam . . . . . 24—30
      Reduktionsversuche mit Zinnchlorür in ätherischer Lösung . . 30—32
   b) Darstellung von o-Nitrosoacetanilid . . . . . 32—33
   c) Über die Anlagerung von Cyanwasserstoff an o-Nitrosoacetanilid 33—38
   d) Oxydationsversuche mit dem Anlagerungsprodukt . . . . . 38—39
   e) Bromierung des Anlagerungsproduktes . . . . . 39—41
   f) Oxydation des bromierten Körpers . . . . . 42—44
4. Schlufsbetrachtung . . . . . 44—46

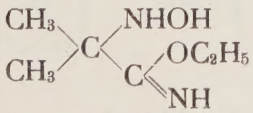
Einleitung.

Die Untersuchungen über das Hydroxylaminoisobutyramidin, wie sie von O. Piloty[1]) und seinen Mitarbeitern Graf, B. Schwerin, W. Vogel und später W. Schlenk ausgeführt wurden, haben zu mehreren auffälligen Ergebnissen geführt, wovon vielleicht die merkwürdigsten Erscheinungen die komplexen Salze der sog. Adine und das Porphyrexid mit seinem vierwertigen Stickstoffatom sind.

Die Gewinnung dieser Körper fußt auf der von Miller und Plöchl[2]) studierten Anlagerung von Blausäure an Acetoxim, welche zum Nitril der Hydroxylaminoisobuttersäure führt.

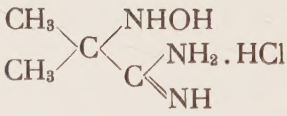


Dieses Nitril wurde durch Einwirkung trocknen Salzsäuregases in alkoholischer Lösung in den Imidoäther



verwandelt und daraus durch alkoholisches Ammoniak das Amidin resp. dessen salzsaures Salz gewonnen.

1) B. 34, 1863; B. 34, 1870; B. 34, 2354; B. 36, 1283.
2) B. 25, 2070.

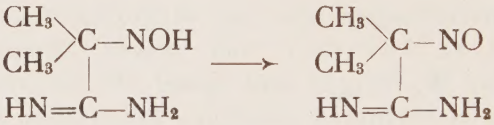


salzs. Amidin der Hydroxylaminoisobuttersäure,

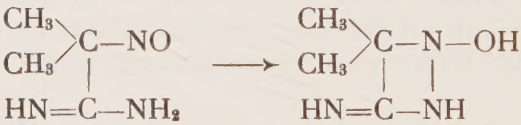
welche Verbindung das Ausgangsmaterial für die Darstellung der oben genannten Körper, der Adine und Porphyrexide, wurde.

Als Adine[1]) wurden komplexe organische Metallverbindungen bezeichnet, welche entstehen, wenn man auf das Chlorhydrat des Hydroxylaminoisobutyramidins passende Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, Kaliumferrat oder sog. Kobaltsäure, auch Nickelsuperoxyd, einwirken läfst.

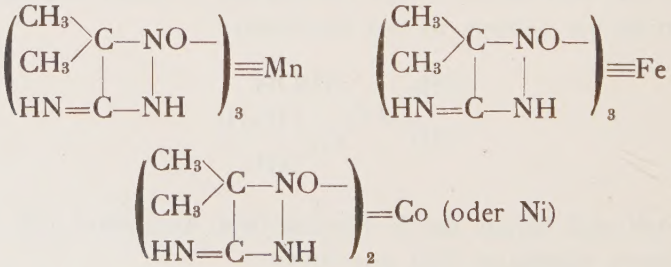
Während Halogene das Amidin zur Nitrosoverbindung oxydieren,



bildet sich bei Anwendung der bezeichneten Oxydationsmittel ein Tautomeres dieser Nitrosoverbindung,



das gegenüber Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II} saure Funktionen übernimmt und mit diesen Metallen komplexe Salze bildet.

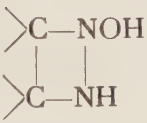


1) Über Metall-Isobutyradine und ihre Salze. Inaugural-Dissertation W. Schlenk 1905.

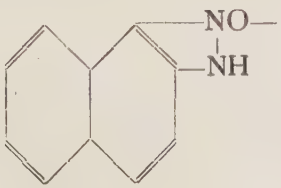
Das Merkwürdige an diesen Verbindungen ist, dafs die im Komplex stehenden Metalle alle maskiert erscheinen, was sich bei der Manganverbindung besonders dadurch zu erkennen gibt, dafs z. B. durch Schwefelwasserstoff, Kalilauge etc. das Mn nicht ausgefällt wird; eine weitere besondere Eigentümlichkeit der Adine besteht darin, dafs diese Metallverbindungen ihrerseits von neuem mit Säuren nach Art der Ammoniake Salzbildung einzugehen imstande sind, wobei die Säuren, wie Schlenk durch mehrere Beispiele bewiesen hat, einfach an den Komplex addiert werden. Dieses Additionsvermögen, das nur der Nickelverbindung mangelt, führt Verfasser auf das Vorhandensein von Nebenvalenzen zurück, wobei er eine Parallele zwischen seinen Adinen und den Ammoniumsalzen nach der Werner'schen Auffassung zieht.

dem $H_3{\equiv}N$ HCl analog.

Wenn für die organische Struktur aller hierher gehörenden Verbindungen, die durchweg der aliphatischen Reihe angehören, die Atomgruppierung

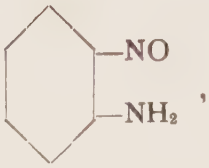


charakteristisch ist, so war es interessant zu versuchen, ob sich die Eigenschaften des Isobutyramidins bei einem Derivat des Benzols wiederfinden würden. Der Gedanke lag um so näher, als es bereits bekannt ist, dafs das α-Nitroso-β-Naphtylamin, welches gleich dem Nitroso-Isobutyramidin eine Amido- und eine Nitrosogruppe an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthält, mit Eisen, Kobalt oder Nickel gebeizte Wolle färbt; dem organischen Rest in den entstehenden metallhaltigen Farbstoffen könnte sehr wohl die Struktur



zukommen, es müfste demnach das α-Nitroso-β-Naphtylamin als ein Naphtylen-Adin auftreten. Bis jetzt wird vielfach angenommen, dafs die aromatischen Nitrosoamidoverbindungen chinoidartiger Natur seien.

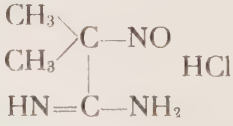
Sucht man nach einem Analogon in der Benzolreihe, so liegt ein solches in dem noch nicht dargestellten o-Nitrosoanilin vor



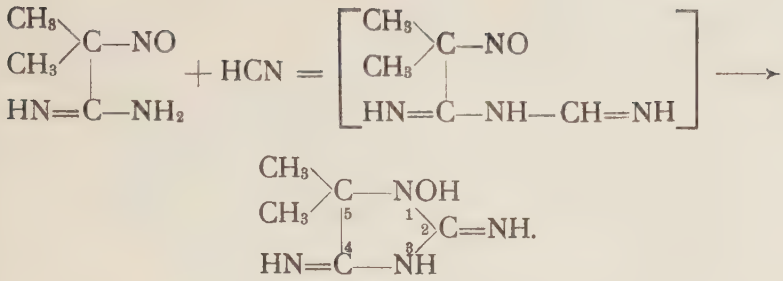
das entweder tautomer reagierend oder als o-Chinonderivat imstande sein müfste, Metallverbindungen zu liefern.

Eine Untersuchung über diesen Gegenstand bildet einen Teil der vorliegenden Arbeit.

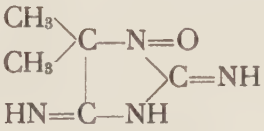
Oxydiert man das Hydroxylaminoisobutyramidin-Chlorhydrat mit anderen Oxydationsmitteln, als Kaliumpermanganat oder Kaliumferrat, wählt man beispielsweise Chlor, so erhält man nach Piloty und Schwerin, wie früher schon kurz erwähnt wurde, Nitrosoisobutyramidin-Chlorhydrat,



das befähigt ist, Blausäure anzulagern, wobei sich die Anlagerung, wie Verfasser überzeugend nachgewiesen haben, nach dem folgenden Schema vollzieht:



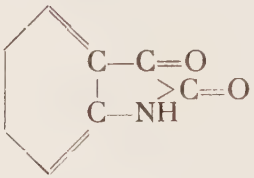
Der entstehende Körper ist ein cyclisches Harnstoffderivat, ein Derivat des Hydantoins (N1-Oxy-2,4-diimido-5,5-dimethyl-hydantoin), welches der Kürze halber mit Porphyrexin bezeichnet wurde. Oxydiert man in geeigneter Weise mit Ferricyankalium und Natronlauge, Chlor oder unterchlorigsaurem Natrium, so erhält man aus dem Porphyrexin das Porphyrexid, indem ein H-Atom in der NOH-Gruppe (Hydroxylamingruppe) wegoxydiert wird,



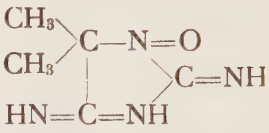
so dafs man zu einem Derivat des vierwertigen Stickstoffes kommt. In der Tat kann man in dem Porphyrexid ein vierwertiges Stickstoffatom annehmen und zwar aus folgenden Gründen: Wie NO_2 Jodwasserstoffsäure zu Jod oxydiert, so macht Porphyrexid aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei; Schwefelwasserstoff wird momentan unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Wie die Dämpfe und Lösungen des NO_2 braunrot bis schwarzbraun gefärbt sind, so haben auch das Porphyrexid selbst und seine Derivate in ihren Lösungen gelbrote bis braunschwarze Farbe; ferner bildet die einzig bekannte Verbindung, die sich von NO_2 ableitet, Stickoxyddisulfonsäure mit Alkalien in Wasser blauviolette Lösungen. Die Salze der Porphyrexide haben im festen und gelösten Zustande rote bis blauviolette Farben.

Wurde das Porphyrexid einerseits mit NO_2 verglichen, so zeigt es hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, seiner roten Farbe und anderen spezielleren Eigenschaften mehr chemischer Natur, wie Aufspaltung mit Alkalien, eine grofse Verwandtschaft mit Isatin. Eine Nebeneinanderstellung der Formelbilder läfst eine

weitgehende Ähnlichkeit bezüglich der Konfiguration der Atomgruppen deutlich erkennen.

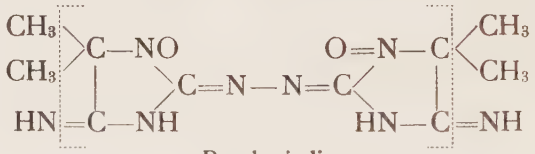


Isatin

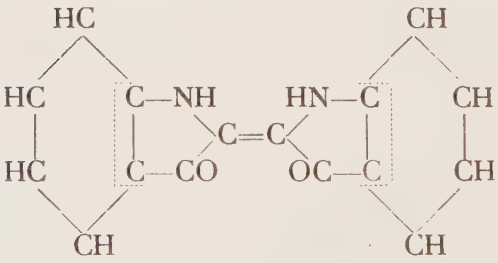


Porphyrexid

Aus Isatin wird bekanntermafsen Indigo erhalten, indem durch geeignetes Zusammenschweifsen zweier Isatinreste der blaue Farbstoff entsteht. Auch aus Porphyrexid kann ein blauer, indigoartiger Körper gewonnen werden, indem zwei Porphyrexidreste durch Vermittlung einer N-N-Gruppe aneinander gekettet werden.



Porphyrindin



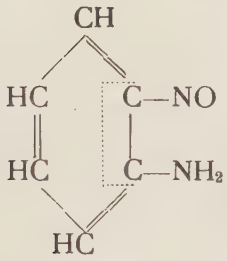
Indigo

Diese Parallele des roten Porphyrexides mit dem stark gefärbten Isatin liefs den Schlufs zu, dafs der farbgebende Charakter im Porphyrexid nicht allein in der Anwesenheit von >N–O zu suchen sei, sondern dafs beides, vierwertiger Stickstoff und Atomgruppierungen im Molekül, die Farbnatur bedingen. Während aber das Isatin der aromatischen Reihe angehört, liegt dem Porphyrexid wie dem Porphyrexin ein aliphatischer Rest zugrunde. Nicht ohne Interesse war es daher, das Kohlenstoffgerüst der Isobuttersäure analog dem Isatin durch den Benzolring zu ersetzen und somit zu

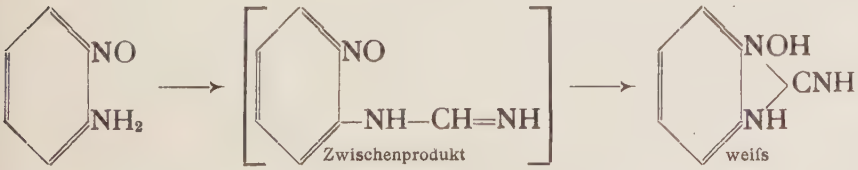
einem aromatischen Analogon des Porphyrexins und Porphyrexids zu kommen.

Tatsächlich ist es gelungen, wie aus dem zweiten Teil der Arbeit ersichtlich, ähnliche Körper zu erhalten. Zu diesem Zweck mufste wieder, wie oben bei den Adinen, das Gerüst

beibehalten werden, eine Bedingung, die im o-Nitrosoanilin erfüllt ist.

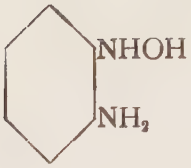


Lagert man an dieses o-Nitrosoanilin Blausäure an, so wird zunächst ein weifser dem Porphyrexin entsprechender Körper erhalten, der dann weiter ein rotes Oxydationsprodukt zu liefern imstande ist. Schematisch ausgedrückt ist der Vorgang folgender:



Analogon des Porphyrexins.

Leider stellten sich im Verlaufe der Arbeit gröfsere Schwierigkeiten insofern ein, als das o-Nitrosoanilin, ein noch unbekannter Körper, nicht erhältlich war und nur ein Derivat von ihm, das monoacetylierte Produkt, sich zugänglich zeigte. Um das o-Nitrosoanilin zu gewinnen, hätte man die entsprechende Hydroxylaminverbindung



oxydieren müssen. Allein schon dieser Körper war nicht zu bekommen, worauf nachstehend (im ersten Teil der Arbeit) hingewiesen wird.

Es blieb daher nur der andere mögliche Weg übrig, vom o-Phenylendiamin auszugehen und dasselbe zur o-Amidonitrosoverbindung zu oxydieren. Dies gelang dadurch, dafs ich die eine Amidogruppe durch Einführung eines Acetylrestes schützte, bevor ich die andere zur Nitrosogruppe oxydierte.

Dieser Weg führte zwar zum Ziele, jedoch erschwerten die schlechten Ausbeuten bei all den erforderlichen Prozessen ein so gründliches Vordringen nach dem Ziele, als es wohl wünschenswert gewesen wäre.

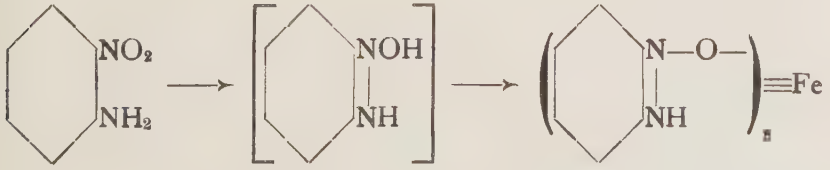
Auch war das monoacetylierte Phenylendiamin bisher nicht mit Sicherheit bekannt; jedenfalls mufste eine brauchbare Methode zu seiner Gewinnung erst gefunden werden. Ein gründlicheres Studium der interessanten Analoga des Porphyrexids mufste daher vorläufig auf eine spätere Zeit verschoben werden.

Teil I.

Versuche, durch Reduktion von o-Nitranilin zu den Adinen zu gelangen.

Wie eingangs erwähnt wurde, bietet das o-Nitrosoanilin Aussicht, zu Metall-Adinen der Benzolreihe zu gelangen. Ich ging deshalb von o-Nitranilin aus, um durch geeignete Reduktion den gewünschten Körper zu erhalten. Da es nach den bisherigen Erfahfahrungen nicht möglich ist, durch direkte Reduktion der aromatischen Nitroderivate zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen zu gelangen, sondern immer als Durchgangspunkt die Herstellung der Hydroxylaminoderivate nötig ist, so kamen hauptsächlich zwei Wege in Betracht, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Zunächst hoffte ich, durch geeignete Reduktion mit Ferrohydroxyd direkt zu den Ferri-Adinen zu kommen, da sehr wohl angenommen werden kann, daſs während der Reduktion Nitrosoanilin entsteht und dieses in seiner tautomeren Form Eisen an sich reiſsen kann.



Statt Ferrohydroxyd hätte, um zum Kobaltkörper oder Mangankörper zu gelangen, Kobaltohydroxyd resp. Manganohydroxyd die gleichen Dienste tun müssen.

Der andere Weg war, durch Reduktion mit Zinkstaub in neutraler Lösung (Chlorammonium oder Chlorcalciumlösung) zum o-Hydroxylaminoanilin zu gelangen, das durch Oxydation mit entsprechenden Mitteln wie sie Schlenk gebrauchte (loc. cit.) in Adine übergeführt werden sollte. Diese Methode bot von Anfang an wenig Aussicht auf Erfolg, denn wie bereits Bamberger[1]) in einer kurzen Notiz aussagt, entsteht nach ihr hauptsächlich o-Phenylendiamin; und tatsächlich gelang es trotz mehrerer Versuche nie, die Reduktion bei Hydroxylaminverbindung festzuhalten. Auch verschiedene Abänderungen hinsichtlich der Reduktionsdauer und Zusätze wie Alkohol, um die Reduktion zu verzögern, zeitigten keine besseren Resultate.

Nicht viel besser waren die Ergebnisse, die die Reduktionsmethode mit Ferrohydroxyd zutage förderte. Es entstand als Hauptprodukt ebenfalls o-Phenylendiamin neben mehreren anderen Produkten, die anscheinend hauptsächlich durch Zusammentreten zweier oder mehrerer Moleküle verschiedener Reduktionsstufen des o-Nitranilins sich bildeten, wie es ja leicht bei den durch die o-Stellung besonders reaktionsfähig gemachten Gruppen denkbar ist. Die Versuchsbedingungen, die übrigens in mannigfacher Weise variiert wurden, waren im wesentlichen die folgenden:

20 g o-Nitranilin wurden zusammen mit 220 g Mohr'schem Salz und 200 g Ammoniumchlorid in heifsem Wasser (ca. 6—7 Liter) gelöst. In diese Lösung leitete ich längere Zeit bei 60—70° Ammoniak ein. Das zunächst entstandene Ferrohydroxyd wirkte sofort reduzierend auf die Nitroverbindung ein und es bildete sich ein schwarzer Eisenschlamm, der abfiltriert wurde und zum grofsen Teil aus Eisenoxyduloxyd bestand. Durch Extraktion mit Äther oder Alkohol konnte ihm ein organischer Körper entzogen werden, der gelbe bis orangegelbe Farbe besafs, in Chloroform löslich war und daraus umkristallisiert werden konnte. Aus diesem Lösungsmittel fiel er in gelben Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 92° aus. Die Ausbeute war nicht ganz 0,8 g. Die Verbindung wurde an der Luft mit rötlicher Farbe dunkler und färbte beim Kochen Eisessig zunächst dunkelrot und dann tiefblau. Aus dieser Lösung fielen dunkelblaue, beinahe schwarze Nadeln mit metallischem Schimmer. Schmelzpunkt besafs der blaue mit Eisessig entstandene Körper keinen.

---

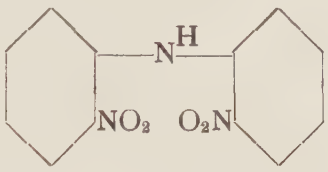
1) B. 28, 250 (1895).

Eine Analyse des gelben, kristallisierten Körpers vom Schmelzpunkt 92° ergab:

0,1018 g Sbst.: 0,2107 g CO_2; 0,0473 g H_2O,
0,1064 g Sbst.: 15,1 ccm (9°, 710 mm).

Gef.: C 56,43 H 5,16 N 15,93.

Diese Zahlen stimmen am besten auf eine Verbindung von der berechneten Zusammensetzung $C_{12}H_9N_3O_4$, welche 55,59% C, 3,48% H und 16,21% N verlangen würde. Vielleicht ist der Körper ein o-Dinitrodiphenylamin



Die Ausbeute an diesem Stoffe und seinem durch Kochen mit Eisessig erhaltenen blauen Abkömmling war so gering, dafs ich nur mit Aufwand grofser Mengen Ausgangsmaterial und Zeit die Frage nach seiner Natur hätte entscheiden können. Seine Zusammensetzung und der Umstand, dafs er kein Eisen enthielt, beweisen, dafs er nicht zu denjenigen Körpern gehört, welche zu suchen Aufgabe dieser Arbeit war. Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

In der weiteren Aufarbeitung des Eisenschlammes und des Filtrats wurde ebensowenig ein eisenhaltiger Körper von der gewünschten Zusammensetzung gefunden. Der Vollständigkeit halber sei der von mir eingeschlagene Weg jedoch weiterhin kurz beschrieben.

Äthert man nach Filtration vom Eisenschlamm das wäfsrige gelbe Filtrat mehrmals aus, so geht in den Ätherauszug neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial, das infolge seiner Eigenschaft in saurer Lösung in Äther hineinzugehen, leicht zu beseitigen ist, hauptsächlich o-Phenylendiamin, letzteres aber immer verunreinigt durch geringe Mengen eines gelben durch Säuren rötlich werdenden Körpers, so dafs die sichere Erkennung und Identifizierung des Diamins nur über sein benzoyliertes Produkt gelang. Der benzoylierte Körper beginnt bei 299° zu schmelzen und ist bei

303° geschmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lieferte die Analyse:

0,1438 g Sbst.: 0,4002 g CO_2; 0,0704 g H_2O,
0,1406 g Sbst.: 11,4 ccm (12,5°, 723 mm).

Auf dibenzoyliertes Phenylendiamin berechnet: $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Ber.: C 75,95 H 5,06 N 8,86.
Gef.: C 75,88 H 5,44 N 9,12.

In der wäfsrigen Lösung befand sich nach dem Ausäthern neben Chlorammonium und kleinen Mengen von nicht in den Äther gegangenem Phenylendiamin ein weiterer Körper, der durch Eindampfen der wäfsrigen Lösung herausfiel (fast 1 g).

Dieser Körper hat braunviolette Farbe, auf Ton rotbraunen Strich; er wird mit konzentrierter Schwefelsäure grün, ist aus heifsem Wasser in dunkelbraunen Nadeln zu erhalten, zeigt aber keinen scharfen Schmelzpunkt (bei 210° beginnende Zersetzung). Der Körper gab analysiert folgende Zahlen:

I. 0,1307 g Sbst.: 0,237 g CO_2; 0,07475 g H_2O
0,15157 g Sbst.: 26,5 ccm (13°, 704 mm)

II. 0,1272 g Sbst.: 0,2330 g CO_2; 0,076 g H_2O
0,14005 g Sbst.: 24,4 ccm (16,5°, 722 mm)

} Verbrennung der kristallwasserhaltigen Substanz,

III. 0,1667 g Sbst.: 0,3801 g CO_2; 0,0799 g H_2O
0,0805 g Sbst.: 18 ccm (19,5°, 712,5 mm)

} Verbrennung der wasserfreien Substanz (bei 105° getrocknet).

IV. Der Körper wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, mit Tierkohle gekocht, dann aus Wasser umkristallisiert, getrocknet bei 105°.

0,1714 g Sbst.: 0,38685 g CO_2; 0,0812 g H_2O,
0,1851 g Sbst.: 39,3 ccm (17,5°, 723 mm).

V. Der Körper wurde nach Auszug mit Äther im Soxhletapparat in Alkohol gelöst (sehr schwierig löslich), der Alkohol im Vacuum abgedampft, der Rückstand aus Wasser umkristallisiert und im Vacuum getrocknet.

0,2139 g Sbst.: 0,4763 g CO_2; 0,0996 g H_2O,
0,2214 g Sbst.: 47 ccm (21°, 718,5 mm).

	C	H	N	
Gef.:	I. 49,44	4,74	19,12	wasserhaltige Substanz,
	II. 49,95	6,63	19,23	
	III. 62,18	5,32	23,94	kristallwasserfreie Substanz.
	IV. 61,55	5,26	23,36	
	V. 60,72	5,17	22,82	

Eine Wasserbestimmung durch Trocknen bei 105° ergab:

0,1224 g Sbst.: 0,0229 g H_2O; Gef.: 18,70 H_2O.

Wenn man aus den Zahlen der Analysen III—V das Mittel nimmt, so erhält man für C 61,48, H 5,25, N 23,37; diese Zahlen stimmen ziemlich gut überein mit den für die Formel $C_{24}H_{24}N_3O_3$ sich berechnenden Werten. Die angeführte Formel erfordert 61,02% C, 5,08% H, 23,73% N.

Da auch dieses Reaktionsprodukt sicherlich nicht in die Klasse der von mir gesuchten Verbindungen gehört, so wurde auf eine nähere Untersuchung der Natur der Verbindung nicht eingegangen.

Nachdem so festgestellt worden war, dafs bei der Reduktion von o-Nitranilin mit Ferroammoniumsulfat in alkalischer Lösung mehrere Körper von verschiedener Zusammensetzung entstehen, deren Reinigung und Identifizierung auf gröfsere Schwierigkeiten stiefs als für die Verfolgung der eigentlichen Absichten wünschenswert war und sicher nachgewiesen war, dafs ein Metallkörper von der gewünschten Zusammensetzung sich nicht bildet, wurde die Arbeit nach dieser Richtung hin abgebrochen.

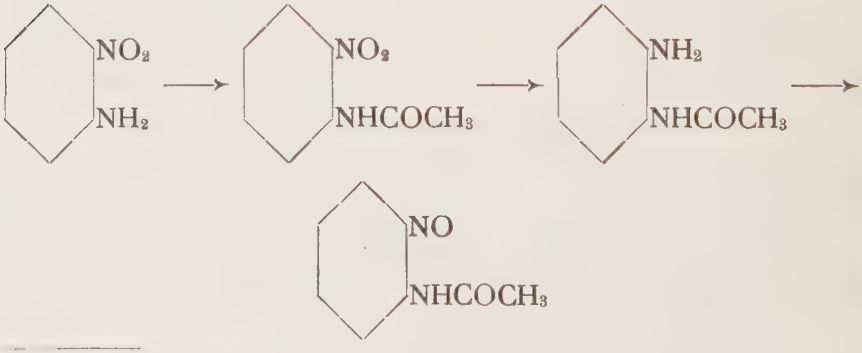
Ein anderer Versuch mit Kobaltosulfat in ammoniakalischer Lösung zeigte, dafs überhaupt keine reduzierende Wirkung auf o-Nitranilin ausgeübt wird. Es gelang mir demnach nicht, durch Reduktion direkt zu dem Tautomeren des o-Nitrosoanilin zu gelangen, das mit den angewendeten Metallen zu Adinen der Benzolreihe sich hätte vereinigen können. Auf diesem Weg Hydroxylaminoanilin zu erhalten, scheint ebenfalls ausgeschlossen; ich konnte nie eine Bildung dieses Körpers beobachten, auch Brand und Stohr[1]), die o-Nitroacetanilid elektrolytisch reduzierten, haben freies o-Nitrosoanilin nicht erhalten und selbst das acetylierte Hydroxylaminderivat nur in Lösung nachweisen können. Im II. Teil wird darauf zurückzukommen sein.

1) B. 39, 4058 (1906).

Teil II.

Um Blausäure an o-Nitrosoanilin anzulagern, ist es nicht nötig, letztere Verbindung in freiem Zustande herzustellen, sondern das gewünschte Ziel wird auch mit dem acetylierten Körper vollkommen erreicht; ja es hat sich in der Folge herausgestellt, dafs die Acetylgruppe nur vorteilhaft wirkt, indem sie aus Cyankalium, Blausäure in Freiheit setzt und diese daher im *status nascendi* ziemlich glatt reagiert. Ausgangsmaterial, um Nitrosoacetanilid herzustellen, das noch nicht bekannt war, war wiederum o-Nitranilin, das mit Acetylchlorid zunächst in o-Nitroacetanilid übergeführt wurde[1]).

Dieses o-Nitroacetanilid wurde auf verschiedene Weise, wie nachstehend ersichtlich, reduziert und Monoacetylphenylendiamin erhalten. Das Diamin mit Caroscher Säure oxydiert, lieferte o-Nitrosoacetanilid



1) Ann. 209, 352.

a) Darstellung des o-Nitrosoacetanilids.

Herstellung des monoacetylierten o-Phenylendiamins.

Bereits in der Einleitung wurde erwähnt, dafs der Weg über o-Amidophenylhydroxylamin, durch Oxydation zum Nitrosoanilin zu gelangen, an der Unmöglichkeit, diese Hydroxylaminverbindung herzustellen, scheiterte; daher mufste man vom o-Phenylendiamin ausgehen, dessen eine Amidogruppe durch Acetyl bei der Oxydation zum Nitrosokörper geschützt war. Um monoacetyliertes Phenylendiamin herzustellen, wurden anfangs verschiedene Versuche ausgeführt, die Reduktion des o-Nitroacetanilids mittels Eisenfeile in essigsaurer Lösung zu bewerkstelligen. Ich gelangte aber besonders hinsichtlich der Ausbeute zu durchaus nicht befriedigenden Ergebnissen. Eine Abänderung in der Art, dafs die Reduktion der Verbindung in alkoholischer Lösung mittels Zinn und Salzsäure und darauffolgendes Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff durchgeführt wurde, förderte nicht viel bessere Resultate zutage. Der Alkohol verzögert die Reduktion bedeutend, so dafs es oft mehrere Tage Stehens bei 40° bedurfte, um die ursprünglich gelbe Lösung farblos zu erhalten. Eine Erhöhung der Temperatur zur Kürzung der Reduktionsdauer schien wegen der Verseifungsgefahr nicht ratsam, auch zeigte sich das Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, wie vorher des Eisens mit Schwefelammonium, nicht besonders vorteilhaft; schliefslich erwiesen sich die im folgenden beschriebenen Methoden als geeigneter.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure in stark salzsaurer Lösung.

Man löst ca. 20 g reines o-Nitroacetanilid in 80—90 ccm kalter konzentrierter Salzsäure auf und trägt unter kräftigem Schütteln oder Umrühren, wobei man mittels Kältemischung kühlt, Zinn (am besten in Form von Stanniol) nach und nach ein. Die Temperatur wird anfangs zwischen 5° und 10° gehalten. Die Lösung wird nach einiger Zeit rotbraun, vielleicht durch Bildung eines primären Zwischenproduktes, des von Niementowsky[1]) bei einem ähnlichen Versuch beobachteten o-Azoacetanilids. Sobald sich ein

1) B. 39, 742 (1906).

weifser kristallinischer Niederschlag des Zinndoppelsalzes von monoacetyliertem Phenylendiamin auszuscheiden beginnt, kann man die Temperatur auf höchstens 25° steigen lassen. Schon lange bevor die berechnete Menge Zinn eingetragen ist, wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nahezu farblos. Es empfiehlt sich trotzdem, mit dem Zusatz von Zinn noch fortzufahren, bis 34 g Stanniol angewendet sind. Hierauf läfst man längere Zeit in der Kältemischung stehen und saugt auf einer Nutsche das gebildete Zinndoppelsalz ab. Die Ausbeute an grauweifsem Zinndoppelsalz ist befriedigend und beträgt 30 g. Das Doppelsalz wird auf Tonteller gepreſst und im evacuierten Exsiccator getrocknet. Die Entfernung des Zinns führte ich auf elektrolytischem Wege aus.

Zu diesem Zwecke löst man ca. 15 g des getrockneten und gepulverten Salzes in möglichst wenig Wasser auf (das Salz ist sehr leicht löslich), filtriert die Lösung, wenn nötig und fällt das Zinn mit einem Strom von ungefähr 1,5 Ampère bei 6 Volt Spannung heraus. Als Kathode dient ein Kohlenstab, als Anode, die durch Diaphragma (Tonzelle) von der Lösung des Zinndoppelsalzes getrennt ist, ebenfalls ein Kohlenstab, falls Salzsäure als Anodenflüssigkeit, dagegen ein Platindraht, falls Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit verwendet wird. Da im ersten Falle leicht Chlor durch die Tonzelle hindurch diffunieren kann, im zweiten leicht Sauerstoff oder Ozon, so dichtete ich den oberen Teil der Tonzelle mit Paraffin. Auf diese Weise gelang es, die oxydierende Wirkung des Chlors resp. Ozons zu vermeiden. Die Tonzelle verschliefst man durch einen mit Gasableitungsrohr versehenen Korkstopfen. Das Zinn fällt nahezu quantitativ aus.

Die salzsaure Lösung, aus der das Zinn entfernt ist, wird rasch mit Soda in der Kälte neutralisiert und im Vacuum in einer Wasserstoffatmosphäre bei 35° zur Trockne abgedampft. Längeres Stehenlassen der salzsauren Lösung beeinträchtigt die Ausbeute. Überhaupt sind alle Operationen während dieser Phasen tunlichst rasch auszuführen. Die Verseifung eines erheblichen Teils des monoacetylierten Phenylendiamins durch die Salzsäure ist nicht zu vermeiden. Der trockne Salzrückstand, hauptsächlich bestehend aus Kochsalz und Monoacetylphenyldiamin neben Phenylendiamin, wurde mit Alkohol in der Wärme ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder im Vacuum bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff eingedampft und nun der resultierende Rückstand in heifsem Benzol gelöst. Aus der erhaltenen Benzollösung kristallisiert monoacety-

liertes Phenylendiamin heraus. Ausbeute ca. 50% der Theorie. Um reines monoacetyliertes Phenylendiamin zu erhalten, löst man in Äther auf, destilliert dann den überschüssigen Äther ab, wobei zuerst monoacetyliertes Phenylendiamin herausfällt, weil dasselbe in Äther viel schwerer löslich ist als das Phenylendiamin.

Das so gewonnene Acetyl-o-phenylendiamin kristallisiert in nadelförmigen Prismen und zeigt den Schmelzpunkt 132°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwieriger in Äther. Die Analyse ergab:

0,1584 g Sbst.: 0,3715 g CO_2; 0,1015 g H_2O,
0,1502 g Sbst.: 25,65 ccm N (17,5°, 722 mm).

$C_8H_{10}N_2O$. Ber.: C 64,00 H 6,66 N 18,66.
Gef.: C 63,96 H 7,11 N 18,76.

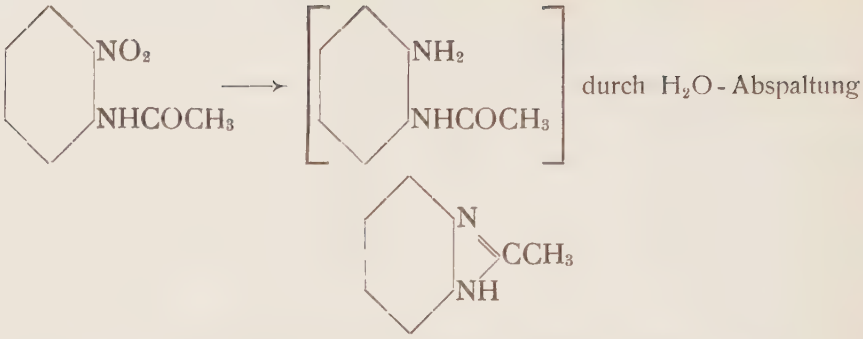
Bei dem Versuch, Chinoxaline herzustellen durch Einwirkung wasserfreier Oxalsäure auf Diacetylphenylendiamin, wollen bereits Manuelli und Galloni neben zwei anderen Körpern das Monoacetyl-o-Phenylendiamin in sehr geringer Ausbeute erhalten haben[1]). Da der Schmelzpunkt ihrer Verbindung (145°) von demjenigen meiner zweifellos reinen Substanz ganz wesentlich abweicht, halte ich es für unwahrscheinlich, dafs genannte Forscher den fraglichen Körper rein in Händen hatten.

Versuche aus dem monoacetylierten Diamin durch Kochen mit Eisessig zum Methylbenzimidazol zu gelangen.

Anschliefsend an diese Darstellung des Monoacetylphenylendiamins mag ein kleiner Versuch erörtert werden, der, wenn auch nicht direkt zur Arbeit gehörig, doch nicht uninteressant sein dürfte. Bekanntlich sind Benzimidazole schon lange hergestellt worden und in der Literatur mannigfache Arbeiten darüber erschienen. Speziell Methylbenzimidazol erhielt man durch Reduktion von o-Nitroacetanilid mit Zinkstaub und Eisessig[2]). Dabei wurde als nicht erhaltbares Zwischenprodukt monoacetyliertes o-Phenylendiamin angenommen.

---

1) Gazz. Chim. 31, 122 und Chem. Zentralbl. 1900, I, 900.
2) Ann. 209, 353; Ann. 273, 327; B. 8, 677; B. 27, 2189.



Da ich dieses Zwischenprodukt in Händen hatte, war es ein leichtes, dasselbe durch Wasserabspaltung in Methylbenzimidazol zu verwandeln.

2 g reines monoacetyliertes o-Phenylendiamin wurden in der Wärme in 8—10 ccm Eisessig gelöst, 10—15 Minuten lang am Rückflufskühler gekocht, hierauf erkalten gelassen und nun mit Soda alkalisch gemacht. Nach einigem Stehen wurde abfiltriert; Ausbeute 1,3 g. Der Rest ist in der Mutterlauge enthalten und event. durch Eindampfen zu gewinnen, so dafs die Ausbeute als eine quantitative zu bezeichnen ist. Das Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 173°; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser 174°, eine Stickstoffbestimmung gab folgenden Wert:

0,1273 g Sbst.: 25,3 ccm N (14,5°, 701 mm).

$C_8H_8N_2$. Ber.: N 21,21.
Gef.: N 21,41.

Reduktion mit Aluminium-Amalgam.

Da die Reduktionsmethode hinsichtlich der schwierigen praktischen Ausführung und der verhältnismäfsig schlechten Ausbeute noch viel zu wünschen übrig liefs, wurde im Verlaufe der Arbeit zu einem anderen Reduktionsmittel gegriffen. Aluminium-Amalgam schien vorteilhaft zu sein, denn die Reduktion kann hier in ätherisch neutraler Lösung statt in salzsaurer ausgeführt werden. Auch bleibt bei dieser Methode das Reduktionsprodukt im Äther gelöst, während Aluminiumhydroxyd herausfällt und dadurch leicht getrennt werden kann.

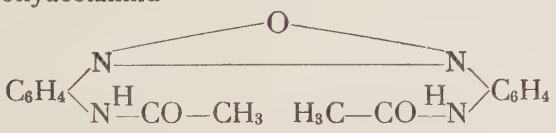
Von den verschiedenen Versuchsanordnungen, die hinsichtlich der Temperatur, Wasserzusatz und Reduktionsdauer vielfach geändert wurden, ist die beste folgende:

In einen geräumigen, mehrere Liter fassenden Rundkolben, in dem sich amalgamierter Aluminiumgries (30—40 g Aluminiumgries anwenden) befindet, wird die ätherische Lösung von 20 g reinem o-Nitroacetanilid gegossen; der Rundkolben selbst wird in ein Wasserbad von 30° gestellt. Hierauf gibt man, nachdem man den Inhalt des Kolbens mittels eines kräftigen Rührwerkes in Bewegung versetzt hat, 3 ccm Wasser hinzu, wartet, bis sich die erste Heftigkeit der Reaktion, die sich meistens durch stürmisches Aufsieden des Äthers kenntlich macht, gelegt hat, und fügt dann weitere 3 ccm Wasser hinzu. Unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd geht die Reduktion vor sich. Den verdampften Äther ersetzt man von Zeit zu Zeit. Das Ende der Reduktion ist durch einen Farbenumschlag nicht zu erkennen. Man reduziert deshalb am besten 40—50 Minuten; dann stellt man das Rührwerk ab, filtriert die ätherische Lösung vom Aluminiumhydroxyd, kocht den Aluminiumhydroxydschlamm dreimal mit Äther aus und destilliert von den vereinigten Ätherlösungen den Äther ab. Der Rückstand bildet eine orangerote zähflüssige Masse, die durch Eiskühlung und wiederholtes Kratzen mit einem Glasstab zum Festwerden zu bringen ist.

Diese erhaltene orangerote Substanz bildet ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen und zwar finden sich je nach der Güte des Aluminium-Amalgams und der Reduktionsdauer in gröfseren oder kleineren Mengen

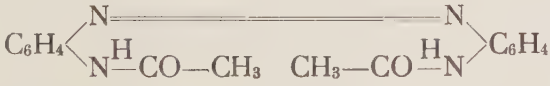
1. o-Monoacetylphenylendiamin

2. Azoxyacetanilid



3. Unverändertes o-Nitroacetanilid

4. etwas, aber sehr wenig o-Azoacetanilid



Die Trennung des Monoacetyldiamins von den übrigen Verbindungen bietet durchaus keine Schwierigkeiten. Man pulvert oder zerstöfst die hartgewordene Masse nach dem Trocknen im Exsiccator und löst sie in heifsem Benzol auf. Aus der Benzollösung

kristallisiert beim Erkalten das Diamin zunächst noch gelblich gefärbt heraus. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 40—50% der Theorie. Durch weiteres, vorsichtiges Eindampfen der Mutterlauge kann der geringe Rest von Diamin, der noch in Lösung ist, gewonnen werden. Diese gelblichen Verunreinigungen schaden bei der Weiterverarbeitung auf o-Nitrosoacetanilid nicht, so dafs es einer weiteren Umkristallisierung nicht bedarf. Will man den Körper rein erhalten, so wird er in warmem Wasser von 40—50° gelöst und von den gelblichen Verunreinigungen abfiltriert. Der beim Eindampfen der Lösung im Vacuum bei 35° hinterbleibende Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Nachdem man die Kristalle in Äther aufgenommen, von unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert hat, wird der Rückstand der Ätherlösung abermals aus Benzol umkristallisiert. Nach dem Waschen der Kristalle mit Benzol und Äther ist die Substanz völlig rein und zeigt den Schmelzpunkt 131,5°. Eine N-Bestimmung ergab:

0,1412 g Sbst.: 24,2 ccm (18,5°, 716 mm).

$C_8H_{10}N_2O$. Ber.: N 18,66.
Gef.: N 18,58.

Um das o-Azoxyacetanilid, welches sich in der Benzolmutterlauge des rohen Reduktionsproduktes gemeinschaftlich mit noch etwas Ausgangsmaterial befindet, zu isolieren, verfährt man folgendermafsen:

Die Benzollösung wird nahezu abgedampft, der Niederschlag abgesaugt und mit warmem Wasser behandelt, um noch vorhandenes Diamin aufzulösen; hierauf wird nach dem Abfiltrieren der gelbe Rückstand mit Äther mehrmals ausgewaschen, um Ausgangsmaterial zu beseitigen und schliefslich zweimal aus Alkohol umkristallisiert[1]). Das Produkt ist jetzt hinlänglich rein, zeigt den Schmelzpunkt 181—182,5°, bildet gelbe, langgestreckte Prismen und hat im übrigen die Eigenschaften, wie sie Brand und Stohr[2]) bereits beschrieben haben. Eine N-Bestimmung lieferte:

---

1) Sind geringe Spuren von o-Azoacetanilid dabei, so sind letztere durch die orangerote Farbe und aufserordentliche Schwerlöslichkeit in Alkohol erkenntlich.

2) B. 39, 4058 (1906).

0,1760 g Sbst.: 29,35 ccm (18°, 720 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_3$. Ber.: 17,95.
Gef.: 18,23.

Bezüglich der Ausbeute gilt das oben bereits erwähnte. Während die Ausbeute an Diamin auch bei verschiedenen Abänderungen fast die gleiche bleibt, verschieben sich die Mengenverhältnisse an entstehender o-Azoxyverbindung und unverändertem Ausgangsmaterial je nach der Güte des Aluminiumamalgams und der Reduktionsdauer derart, dafs bei längerer Reduktion mehr o-Azoacetanilid, im Durchschnitt 12—15% der angewandten Menge sich bildet, bei kürzerer Dauer mehr Ausgangsmaterial anzutreffen ist.

Bei der Untersuchung des Aluminiumhydroxydschlammes, der in gröfserer Menge bei der Reduktion entsteht, wurde neben dem bereits angeführten monoacetylierten Diamin dem o-Azoxy- und dem o-Azoacetanilid ein weiterer neuer Körper erhalten.

Kocht man nämlich im Soxhletapparat das Aluminiumhydroxyd, das seine organischen Bestandteile äufserst zäh festhält, mit zirka 250 ccm Alkohol zwei Tage lang aus, so erhält man eine dunkelbraun gefärbte Lösung, aus der beim Stehen oder Einengen dunkelrote Kristalle sich abscheiden. Diese roten Kristalle, ungefähr 1,5% des angewandten Ausgangsmaterials, bestehen zum grofsen Teil aus o-Azoacetanilid mit etwas o-Azoxyacetanilid durchsetzt. Zu reinigen ist das o-Azoacetanilid, das sich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol auszeichnet, wie bereits Willstätter[1]) festgestellt hat, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol. Man erhält dunkelrote, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 270,5°. Die N-Bestimmung ergab:

I. 0,1826 g Sbst.: 30,8 ccm (15°, 718,5 mm).
II. 0,1609 g Sbst.: 28,1 ccm (16°, 704,5 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber.: 18,91.
Gef.: I. 18,65; II. 18,84.

Dampft man das alkoholische Filtrat, nachdem das o-Azoacetanilid beseitigt ist, auf ungefähr 50 ccm ab, so erhält man eine weitere Kristallisation (2% der angewandten Menge o-Nitroacet-

1) B. 38, 2351.

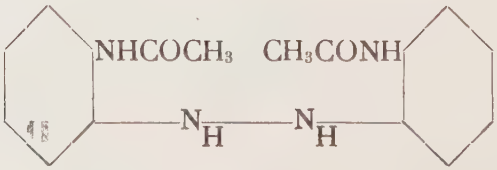
anilid), die aus o-Azoxyacetanilid besteht, wie der Schmelzpunkt und das Verhalten nach mehrmaligem Umkristallisieren der Substanz aus Alkohol ergibt.

Wird schliefslich der Rest der alkoholischen Lösung ganz abgedampft so erhält man eine dunkelbraune Schmiere, aus der beim Behandeln mit wenig Alkohol ein gelblich-braun aussehendes Produkt, nahezu 5% des angewandten o-Nitranilins, gewonnen werden kann. Dieser braune Körper besteht hauptsächlich aus Hydrazoacetanilid, dessen Reinigung auf folgende Weise gelingt:

Kocht man mit nicht zu viel Wasser, so bleibt ein grofser Teil von o-Azoxyacetanilid ungelöst; das braune Filtrat wird, wenn keine Kristallisation in Nadeln erfolgen sollte, zur Trockne auf dem Wasserbad abgedampft; der Rückstand wird in wenig heifsem Alkohol gelöst und liefert nach dem Erkalten ein fast weifses Produkt, das durch Auskochen mit Äther, um beigemengtes Monoacetyldiamin zu beseitigen und durch weiteres Umkristallisieren aus Alkohol oder Wasser rein weifs erhalten werden kann.

Der auf diese Weise gereinigte Körper hat den Schmelzpunkt 245,5°, ist in heifsem Wasser leicht löslich und kristallisiert aus wäfsriger Lösung in langen Spiefsen, die unter dem Mikroskop abgestumpft erscheinen. Er ist ferner leicht löslich in heifsem Alkohol, woraus er in sechseckigen, in die Länge gezogenen Tafeln (Spindeln) von folgender Form

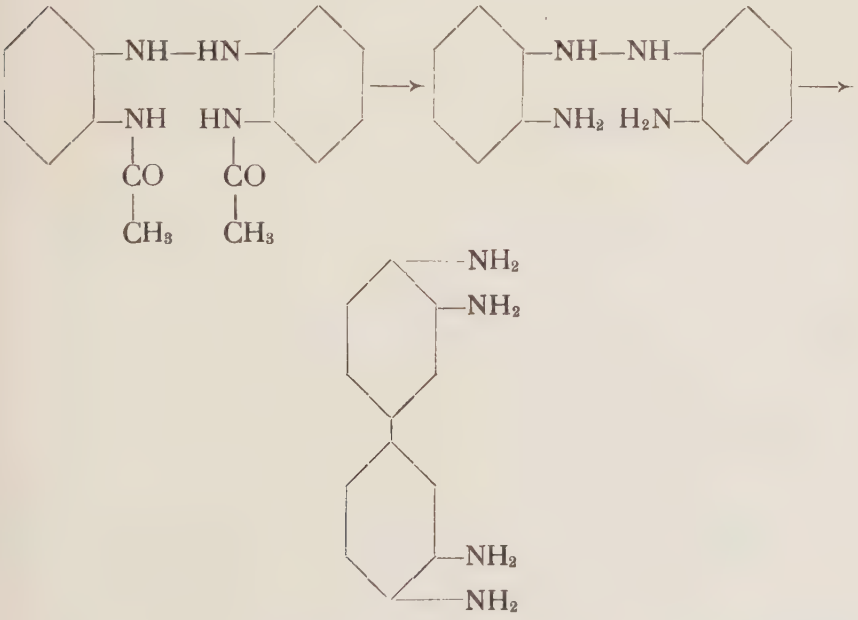
sich ausscheidet. Unlöslich ist er in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform. Der Körper dürfte als das in der Literatur noch nicht beschriebene Hydrazoacetanilid anzusprechen sein:



I. 0,1552 g Sbst.: 0,369 g CO_2, 0,0808 g H_2O,
0,1264 g Sbts.: 21,7 ccm N (12°, 715 mm).
II. 0,1324 g Sbst.: 0,3161 g CO_2, 0,0701 g H_2O.
III. 0,1576 g Sbst.: 0,3757 g CO_2, 0,0837 g H_2O,
0,1406 g Sbst.: 24,2 ccm N (12,5°, 710,5 mm).

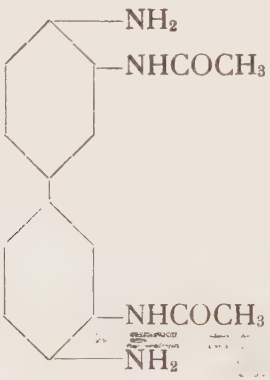
$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber.: C 64,43 H 6,04 N 18,76.
Gef.: C 64,84 H 5,78 N 19,15
C 65,10 H 5,87,
C 65,00 H 5,90 N 19,04.

Die geringen Abweichungen der Analysenzahlen von der Theorie erklären sich wohl daraus, daſs der Körper durch die Länge der Operationen, die seine Gewinnung und Reinigung mit sich bringen, im geringen Maſse die Acetylgruppe abgespalten hat, wodurch ein zu hoher N- und C-Gehalt bedingt wird. Ein Versuch, den Hydrazokörper durch HCl zu verseifen und die Benzidinumlagerung herbeizuführen, scheiterte.



1 g Substanz wurde in starker Salzsäure heiſs aufgelöst, eine Stunde lang gekocht; es kristallisiert nach dem Erkalten salzsaures Salz in Form kleiner Nädelchen heraus. Das Salz wurde mit Soda

in die Base übergeführt, lieferte jedoch das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 245° zurück. Es wäre denkbar, dafs die Benzidinumlagerung bereits bei der Gewinnung und Reinigung des Körpers erfolgt ist, dafs also statt des vermeintlichen Hydrazokörpers ein Benzidinkörper vorliegt,



indem die Acetylgruppen durch die starke Salzsäure nicht abgespalten worden wäre; andererseits ist es möglich, dafs der Hydrazokörper infolge sterischer Hinderung keine Neigung besitzt, diese Umlagerung einzugehen.

Reduktion mit Zinnchlorür in ätherischer Lösung.

Die oben beschriebene Methode, o-Nitracetanilid mit Aluminiumamalgam zu reduzieren, hat gegenüber der Zinn-Salzsäurereduktion den Vorzug, einfacher und in der Ausführung nicht so schwierig zu sein.

Lästig sind hier nur die vielen Nebenprodukte, welche die Ausbeute an Diamin herabsetzen, Es kam nun sehr zu statten, dafs in einer erst vor kurzem veröffentlichten Arbeit Dimroths über Phenyltriazen[1]) auf ein sehr bequemes, energisch wirkendes Reduktionsmittel, nämlich ätherische Zinnchlorürlösung, aufmerksam gemacht wurde. Dieses Reduktionsmittel erlaubte, die bei der Aluminiumreduktion erhaltenen, sonst nutzlosen Nebenprodukte einfach und rasch in Monoacetylphenylendiamin überzuführen.

---

1) B. 40, 2377.

Übergiefst man trocknes Zinnchlorür mit wasserfreiem Äther und leitet Salzsäuregas ein, so erhält man eine ätherische Lösung von Zinnchlorürchlorwasserstoffsäure, die kräftig reduziert und den Vorteil einer leichten und mühelosen Isolierung des Reaktionsproduktes hat.

50 g des bei der Aluminium-Amalgamreduktion erhaltenen Rückstandes von o-Azoxyacetanilid und o-Nitroacetanilid wurden ohne weitere Reinigung in Äther gelöst, in einem geräumigen Rundkolben mit einer Kältemischung gekühlt und unter Umrühren mit der ätherischen Lösung von 270 g Zinnchlorür versetzt. Die gelbe Flüssigkeit wurde sofort dunkel, es schied sich zunächst ein rötliches Harz, nach längerem Stehen aber ein Öl aus, das den Boden bedeckte und die Hauptmasse des Reaktionsproduktes darstellte. Der Äther wurde von dem Öl dekantiert und, da er noch viel Öl suspendiert enthielt, einstweilen beiseite gestellt, bis sich nach längerem Stehen und Reiben der Glaswandung allmählich Kristalle absetzten. Das Öl selbst, das aus dem Zinndoppelsalz des gesuchten Reduktionsproduktes (Acetyl-o-Phenylendiamin) bestand und nur durch beigemengte Harzteile etwas rötlich gefärbt war, wurde in eine Schale gebracht und durch Reiben, Waschen mit Äther, eventuell Impfen mit Zinndoppelsalzkristallen zur Kristallisation gebracht[1]).

50 g angewandte Substanz gaben 87 g rosafarbenes Zinndoppelsalz; dasselbe wurde getrocknet und in wenig kaltem Wasser gelöst auf die früher beschriebene Art durch elektrolytische Ausfällung des Zinns verarbeitet[2]). Noch rascher kann man das Zinn herausfällen, wenn man die gut gekühlte wäfsrige Lösung mit Kristallsoda bis zur alkalischen Reaktion versetzt[3]).

Vom Zinn-Hydroxydul wurde abfiltriert und nun das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisiert. Das Eindampfen im Vacuum bei 36—38° und die schliefsliche Gewinnung von reiner Amido-

---

1) Impfkristalle kann man sich leicht herstellen; sie scheiden sich nämlich rasch aus, wenn man etwas reines o-Nitroacetanilid im Reagenzglas mit ätherischer Zinnchlorürchlorwasserstoffsäure versetzt und schüttelt.

2) Siehe Reduktion mit Zinn und Salzsäure in stark salzsaurer Lösung.

3) Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Abkühlen eine geringe Menge einer weifsen Substanz heraus, die den Schmelzpunkt 244° zeigte. Nach seiner Kristallform und sonstigem Verhalten ist die Substanz Hydrazoacetanilid. Es ist fraglich, ob letzteres sich erst bei der Zinnchlorürreduktion gebildet hat oder schon im Gemenge von o-Nitroacetanilid und Azoxyacetanilid vorhanden war.

verbindung ist bereits bei der ersten Reduktionsmethode angegeben. Die Ausbeute war fast 20 g reine Amidoverbindung.

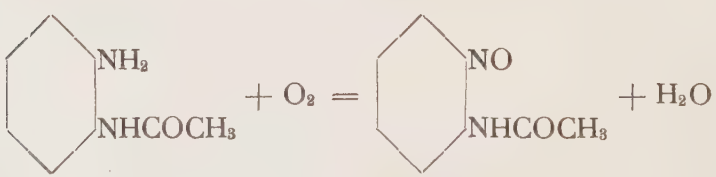
Was schnelles und angenehmes Arbeiten anlangt, ist dieses Verfahren vor den zwei anderen vorzuziehen. Nicht vergessen darf werden, dafs das Ausgangsmaterial nicht einheitlich und rein war und dafs sich, falls reines o-Nitroacetanilid angewendet wird, die Harzprodukte jedenfalls ganz vermeiden werden lassen, also dafs auch hinsichtlich der Ausbeute diese Methode nichts zu wünschen übrig lassen wird.

b) Darstellung von o-Nitrosoacetanilid.

Bei weitem einfacher als die Gewinnung von Monoacetylphenylendiamin ist, gestaltet sich die Herstellung des Nitrosokörpers. Man löst 10 g reines Monoacetylphenylendiamin[1]) in ca. 600—700 ccm Wasser auf. Zur Abkühlung der Lösung wirft man ein paar kleine Eisstückchen hinein und fügt unter Umrühren eine nach ihrem Oxydationswert berechnete Menge Caroscher Säure hinzu.

Bei der Darstellung und Bestimmung des Oxydationswertes der Caroschen Säure durch Titration mit Natriumthiosulfat habe ich mich der Vorschriften von Caro (diese Vorschriften siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation 1897 bis 1900, Seite 46) und Baeyer (diese Berichte 34,853 [1901]) bedient, wobei ich nur den Oxydationswert der Säure selbst, nicht den des beigemengten Persulfates, dessen Nichtumsetzung bei der Darstellung der Caroschen Säure möglichst vermieden werden mufs, berücksichtigte.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



1) Die gelblichen Verunreinigungen des Monoacetylphenylendiamins, wie man dasselbe bei der Aluminiumreduktion gewinnt, lösen sich im Wasser nahezu nicht auf und sind dadurch zur Abscheidung zu bringen. Das auf andere Weise hergestellte monoacetylierte Diamin ist jedoch sorgfältig zu reinigen bes. durch Äther von etwa beigemengtem Diamin zu befreien.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelblich und wird dann dunkler, wobei sich zugleich ein flockiger, kristallinischer Niederschlag abscheidet. Unter dem Mikroskop betrachtet bilden die Kristalle kleine quadratische Prismen; nach ganz kurzem Stehen wird abfiltriert und der grünlich gelbe Rückstand auf Ton zum Trocknen gestrichen. Das braungefärbte Filtrat äthert man noch einigemale aus, so lange der Äther noch grün gefärbt wird. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine weitere Menge grüngefärbter Kristalle, die spurenweise mit einer gelben Verbindung (nach Farbe und Kristallform o-Nitroacetanilid eventuell auch o-Azoacetanilid) vereinigt sind. Die Gesamtausbeute an Nitrosokörper beträgt 75 bis 80% der Theorie. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heifsem Alkohol, in dem die Substanz sehr leicht löslich ist und woraus sie beim Erkalten leicht wieder herausfällt, erhält man einen analysenreinen, prachtvoll grünen, monoklin kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 107,5°; er ist löslich in Äther, Essigäther und in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser; durch Säuren oder Alkalien wird er in o-Azoxyacetanilid übergeführt. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,20695 g Sbst.: 0,4453 g CO_2; 0,00962 g H_2O,
0,1675 g Sbst.: 24,45 ccm N (11°, 713,5 mm).

$C_8H_8N_2O_2$. Ber.: C 58,54 H 4,88 N 17,07.
Gef.: C 58,64 H 5,16 N 16,99.

Die sonstigen Eigenschaften des o-Nitrosoacetanilids haben Brand und Stohr[1]), die o-Nitroacetanilid auf elektro-chemischem Wege reduzierten und zur gleichen Zeit mit mir[2]) o-Nitrosoacetanilid erhalten haben, bereits beschrieben. Kristallographische Messungen meiner Substanz hat Herr Dr. F. M. Jäger ausgeführt und veröffentlicht[3]).

c) Gewinnung des Anlagerungsproduktes von Blausäure an o-Nitrosoacetanilid.

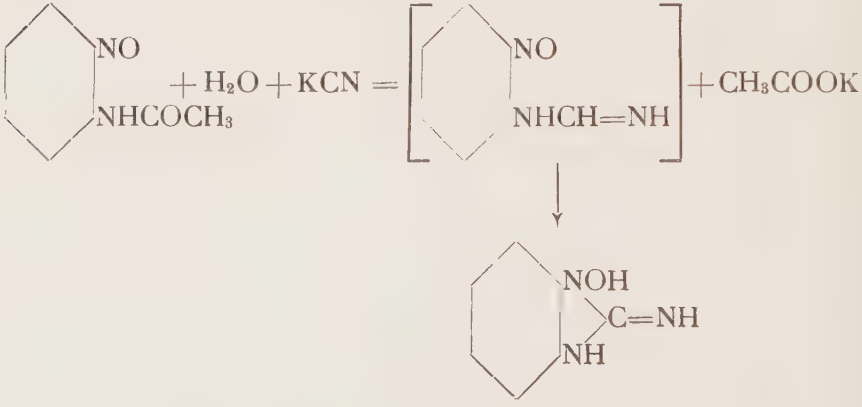
Wasserfreie Blausäure an o-Nitrosoacetanilid anzulagern, gelang nicht, es trat auch bei längerem Stehen mit wasserfreier Blau-

1) B. 39, 4058 (1906).
2) B. 40, 1083 (1907).
3) Kon. Akad. Wetensch. (Amsterdam) 1907, 436.

säure keine Reaktion ein. Blausäure im *status nascendi* dagegen reagiert unter Bildung eines Körpers, der dem Porphyrexin analog zusammengesetzt ist. Die Gewinnung geht am besten über das schwefelsaure Salz, da die Base nicht direkt zu erhalten ist. Das Darstellungsverfahren ist folgendermafsen:

4 g o-Nitrosoacetanilid werden in heifsem Alkohol eben gelöst und rasch in einen gröfseren Erlenmeyer eingegossen, in dem sich bis zum beginnenden Kochen erhitzte Cyankaliumlösung befindet (auf 4 g Nitroso 5 g Cyankalium in ca. 20—30 ccm Wasser).

Nach kurzem Umschütteln setzt die Reaktion stürmisch ein, der Alkohol gerät ins Sieden und es ist gut, wenn man für alle Fälle ein Steigrohr zur Hand hat. Dabei färbt sich die Flüssigkeit im Kolben dunkelbraun und Geruch nach Essigäther tritt auf; formuliert stellt sich der Vorgang dar:



Das alkalisch reagierende Cyankalium verseift das Nitrosoacetanilid; dadurch wird Essigsäure intermediär frei und läfst aus dem Cyankalium Blausäure entstehen, das sich sofort an die Nitrosoverbindung anlagert. Nebenbei bildet sich, da alkoholische Lösung vorliegt, etwas Essigäther. Zunächst entsteht nicht das Blausäureanlagerungsprodukt selbst, sondern sein Kaliumsalz. Wenn die stürmische Reaktion beendet ist, gieſst man die braune Flüssigkeit in eine Schale und dampft unter zeitweisem Umrühren den Alkohol auf dem Wasserbad ab. Hierauf stellt man die Schale auf Eis und läfst die Flüssigkeit sich abkühlen. Säuert man nun mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheiden sich weiche, biegsame Kristalle ab, die stark durch braune Schmiere verunreinigt sind. Nach dem Ab-

filtrieren trocknet man den Niederschlag auf Ton, das Filtrat kann weiter auf dem Wasserbad eingedampft werden, bis sich harte und derbe Kristalle von Kaliumbisulfat abzuscheiden beginnen. Man erhält dadurch eine weitere Menge des Reaktionsproduktes, allerdings mit etwas Kaliumbisulfat verunreinigt.

Die getrockneten Portionen werden vereinigt und geben etwas über 3 g braunes Anlagerungsprodukt, das jetzt zweimal unter Zusatz von Tierkohle und Schwefelsäure aus heifsem Wasser umkristallisiert wird. Man erhält rein weifse, prismatische Nadeln, in Bündeln kristallisierend, vom Schmelzpunkt 214—215° (unter Zersetzung). Löslich sind sie in heifsem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton. Löslich ist die Substanz ferner, wenn auch etwas schwierig, in Eisessig; sie ist daraus in kleinen Nadeln zu erhalten, die radial angeordnet sind. Die Verbrennung mit der aus Eisessig umkristallisierten Substanz ergab:

0,1051 g Sbst. 0,1638 g CO_2 0,00445 g H_2O,
0,0745 g Sbst.: 14,7 ccm (17,5°, 706,5 mm).

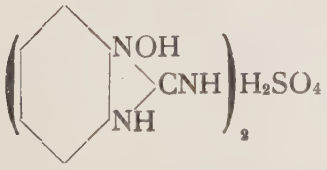
$(C_7H_7ON_3)_2H_2SO_4$. Ber.: C 42,42 H 4,04 N 21,21.
Gef.: C 42,53 H 4,70 N 21,30.

Eine andere Portion, die aus Wasser umkristallisiert wurde, ergab:

0,1137 g Sbst.: 0,1766 g CO_2; 0,0458 g H_2O,
0,12965 g Sbst.: 25,9 ccm (20°, 715 mm),
0,3818 g Sbst.: 0,2271 $BaSO_4$.

$(C_7H_7N_3O)_2H_2SO_4$. Ber.: C 42,42 H 4,04 N 21,21 S 8,08.
Gef.: C 42,35 H 4,47 N 21,46 S 8,17.

Nach der Analyse kommt dem Körper die Formel zu:

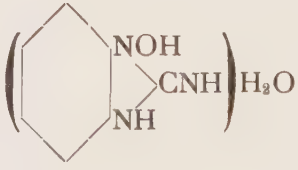


es liegt somit das Salz einer einsäurigen Base vor.

Gewinnung der freien Base.

Das schwefelsaure Salz (3 g) wird unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in heifsem Wasser aufgelöst und noch heifs mit einer konzentrierten Lösung von Baryumhydrat genau neutralisiert; das schwach gelbliche Filtrat wird auf dem Wasserbad ziemlich weit bis zur Kristallisation abgedampft, dann auf Eis gestellt und von den Kristallen abfiltriert. Aus der Mutterlauge kann man durch weiteres Eindampfen die Ausbeute noch etwas vermehren. Die erhaltene Base (2,4 g) wird aus heifsem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Aus der erkalteten Lösung kristallisieren lange Nadeln heraus, die auf Ton rasch getrocknet, das Aussehen von Papiermaché besitzen. Der Schmelzpunkt ist scharf bei 158°, wobei eine kleine Verpuffung unter Zersetzung eintritt. Beim Liegen am Licht und an der Luft färbt sich die Substanz rasch rötlich, doch hält sie sich im Chlorcalcium-Exsiccator, im Dunkeln aufbewahrt, gut und verliert ihr Kristallwasser nicht.

Die Base ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser und zwar löslicher als das Sulfat, löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Benzol. Da die Substanz leicht Ammoniak abspaltet, mufs sie für die Analyse mit viel Bleichromat gemischt werden. Verbrennung der wasserhaltigen Substanz, die auf Ton getrocknet und im Chlorcalcium-Exsiccator aufbewahrt worden war:



0,2108 g Sbst.: 0,3870 g CO_2; 0,1060 g H_2O,
0,1836 g Sbst.: 42,3 ccm (15°, 715,5 mm).

$C_7H_9O_2N_3$. Ber.: C 50,30 H 5,39 N 25,15.
Gef.: C 50,07 H 5,58 N 25,38.

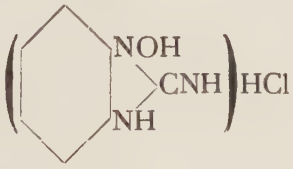
Die Wasserbestimmung ergab:

0,1411 g Sbst. verliert im Vacuum bei 60° 0,0152 g H_2O.
0,14085 g Sbst.: 0,0152 g H_2O.

Ber.: H_2O 10,77.
Gef.: H_2O 10,77, 10,79.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der wasserhaltigen Base nach der Methode von Landsberger in alkoholischer Lösung lieferte den Wert 172, während für die monomolekulare Verbindung 167 berechnet wurde.

Von weiteren Salzen wurde außer dem schwefelsauren Salz noch das salzsaure Salz dargestellt und untersucht. Leitet man in die alkoholische Lösung der Base gasförmige Salzsäure ein bis zur Sättigung und versetzt hierauf mit Äther, so erhält man kleine Kristallnadeln, die unter dem Mikroskop radienförmig angeordnet sind. Schmelzpunkt 218—219°; sehr leicht löslich in Alkohol in der Kälte, ebenso in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.



0,1783 g Sbst.: 0,1355 g AgCl,
0,2597 g Sbst.: 0,1970 g AgCl,
0,1320 g Sbst.: 26,6 ccm (14°, 717,5 mm).

$C_7H_8N_3OCl$. Ber.: Cl 19,13 N 22,64.
Gef.: Cl 18,79, 18,76 N 22,36.

Während die Base sich, wie oben erwähnt, beim Liegen an der Luft und am Licht rötlich färbt, verändern die Salze die Farbe nicht oder nur sehr langsam und unvollkommen.

Neben dem basischen Charakter zeigt die freie Base auch deutlich saure Eigenschaften. Dies dokumentiert sich in dem Verhalten gegen Alkalien. In Kalilauge oder Natronlauge löst sie sich leicht auf, aber alle Bemühungen, Salze in festem Zustande zu gewinnen, scheiterten an ihrer Zersetzlichkeit. Die konzentrierten Lösungen in Lauge werden rasch rot, besonders beim Erhitzen und verschmieren bei den Isolierungsversuchen. Erdalkalien, wie Baryumhydroxyd, verhalten sich ebenso. Die saure Eigenschaft des Blausäureanlagerungsproduktes scheint nicht stark zu sein, da beim Einleiten von CO_2 Baryumcarbonat ausgeschieden wird und die Base

wieder zurückgewonnen werden kann. Verwendet man statt Wasser die alkoholische Lösung der Base und Natriumalkoholat, so erzielt man mit der Herstellung der Alkalisalze keinen besseren Erfolg; da ein analysiertes Metallsalz wichtig gewesen wäre, um einen besseren Einblick in die Struktur und Verhalten des Körpers zu bekommen, wurde noch das Verhalten des Körpers gegen Schwermetallsalzlösungen untersucht.

Silbernitratlösung gibt mit der in Wasser gelösten Base einen weifsen, kleisterähnlichen Niederschlag, der stark aufquillt, aber kristallinische Struktur nicht besitzt. Beim Stehen wird der Niederschlag von oben her mifsfarbig, rascher beim Abfiltrieren und Trocknen auf Ton. Beim Umkristallisieren zersetzt sich die Substanz vollkommen. Quecksilberchlorid gibt ebenfalls weifsen, gequollenen amorphen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Ähnlich verhalten sich Kupfersulfat und andere Metallsalzlösungen.

Infolgedessen mufste auf eine Analyse dieser Metallsalze verzichtet werden.

d) Oxydationsversuche mit dem Blausäureanlagerungsprodukt.

Läfst man auf Porphyrexin alkalische Kaliumferricyanidlösung einwirken, so scheidet sich rotes Porphyrexid aus der Lösung aus. Bei der Einwirkung berechneter Mengen desselben Oxydationsmittels auf mein Blausäureanlagerungsprodukt erhält man zwar eine kirschrote Lösung, aber das entstandene Oxydationsprodukt zeigt sich sehr unbeständig und konnte auf keine Weise isoliert werden. Es ist nur in Lösung bei Überschufs von Alkali existenzfähig, geht in Alkohol hinein, läfst sich aber ohne Zersetzung nicht in festem Zustand isolieren. Arbeitet man in möglichst konzentrierter Lösung, um das Reaktionsprodukt zur Ausfällung zu bringen und läfst man die berechnete Menge Alkali und Ferricyankalium einwirken, so erhält man vorübergehend die kirschrote Färbung, bald fällt jedoch ein brauner, amorpher Niederschlag, ein Zersetzungsprodukt des erwarteten Körpers, heraus. Da beim Porphyrexin Chlor und unterchlorige Säure gute Dienste geleistet haben, indem die gechlorten Porphyrexide entstanden, so wurden diese Mittel auch hier versucht; die Oxydation geht aber immer weiter und führt zu Zersetzungsprodukten. Leitet man z. B. Chlor in die konzentrierte Lösung der Base, so wird sie rasch mifsfarben und läfst einen

schwarzen amorphen Niederschlag ausfallen. Genau so verhält sich unterchlorige Säure; Chlorwasser in verdünnter Lösung der Base gibt nur bei Gegenwart von Alkali Rotfärbung ohne Abscheidung, sonst treten dieselben Erscheinungen auf wie beim Einleiten von Chlor.

Kaliumpermanganat gibt nur in alkalischer Lösung Rotfärbung unter Abscheidung von Braunstein; in neutraler Lösung färbt sich die Flüssigkeit sofort braun, ohne dann durch nachherigen Zusatz von Alkali rot zu werden; Wasserstoffsuperoxyd zeigt weder in neutraler noch alkalischer Lösung Einwirkung.

e) Bromierungsprodukte.

Da diese Methoden nicht zu einem dem Porphyrexid entsprechenden Oxydationsprodukt in fester Form führten und sich der gesuchte Körper als zu löslich und unbeständig erwies, schien es zweckmäfsig, durch Beschwerung des Moleküls den Körper einerseits schwerer löslich, andererseits beständiger zu machen, was ich durch Bromierung des Blausäureanlagerungsproduktes zu erreichen hoffte. Dabei schien es nicht ausgeschlossen, dafs bei Einwirkung des Broms gleichzeitig die erwünschte Oxydation eintreten würde.

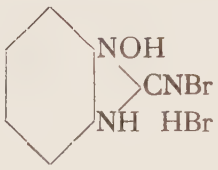
Nachdem einige Versuche, die Verbindung in wäfsriger Lösung zu bromieren, nicht das gewünschte Resultat ergeben hatten, führte ich die Reaktion mit besserem Erfolg mit Lösungen in Eisessig und solchen in konzentrierter Salzsäure aus.

Bromierung in Eisessig.

Darstellung des bromwasserstoffsauren monobromierten Blausäureanlagerungsproduktes.

2 g der Base wurden bei 80° wasserfrei gemacht, dann in warmem Eisessig aufgelöst und mit Brom in etwas mehr als der berechneten Menge (zwei Atome Brom auf ein Mol. Base), gelöst in Eisessig versetzt; die Lösung läfst man einige Zeit stehen, worauf bereits ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes heraus fällt. Dieser wird abfiltriert, die Mutterlauge dann bis zur Kristallisation auf dem Wasserbade eingedampft. Die Ausbeute an kristallinischem Produkt ist 95% der angewandten Menge. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton; ein zum Umkristallisieren zweck-

mäfsiges Lösungsmittel ist bromwasserstoffhaltiger Eisessig; man erhält weifse, büschelförmig zusammengelagerte, sich verästelnde kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt; zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Die Resultate stimmen auf die Formel:



0,144 g Sbst.: 0,1438 g CO_2; 0,0332 g H_2O,
0,1061 g Sbst.: 13,4 ccm (17,5°, 720,5 mm),
0,1459 g Sbst.: 0,1765 g AgBr,
0,1537 g Sbst.: 0,186 g AgBr.

$C_{17}H_7N_3OBr_2$. Ber.: C 27,18 H 2,27 N 13,59 Br 51,78.
Gef.: C 27,23 H 2,56 N 13,84 Br 51,48, 51,50.

Demnach liegt ein bromwasserstoffsaures Salz vor, womit auch das sonstige Verhalten des Körpers gegen Laugen und Natriumbicarbonat übereinstimmt. Am verständlichsten scheint es mir, dafs das N-Atom, das am Benzolkern sitzt, noch basischen Charakter hat, dagegen der H in der Gruppe >C—NH durch Brom substituiert wird. Eine Basizität der NOH-Gruppe (Hydroxylamingruppe) ist nach ihrer Stellung im Molekül zwischen zwei negativen Resten, Phenyl und >NBr nicht mehr gut denkbar. Das Gerüst des Moleküls selbst hat durch die Reaktion keine eingreifende Veränderung erfahren, denn durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung bildet sich sofort ein dem Porphyrexid analoges, rotes Oxydationsprodukt.

Ähnlich wie bei dem bromwasserstoffsauren Salz der monobromierten Verbindung sind die Verhältnisse beim dibromierten gelagert.

Bromierung in konzentrierter salzsaurer Lösung.

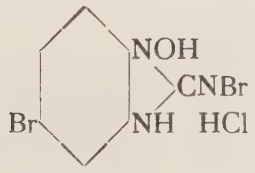
Durch Bromierung in stark salzsaurer Lösung erhält man einen Körper mit zwei Bromatomen im Molekül, ohne dafs die zugrunde liegende Struktur des Blausäureanlagerungsproduktes dabei zertrümmert wird. Das Verfahren ist einfach und quantitativ.

Die wasserhaltige Base wurde in konzentrierter Salzsäure aufgelöst, wobei es vorteilhaft ist, zuerst die salzsaure Lösung zu erhitzen und dann die Base feingepulvert in die warme Salzsäure hineinzubringen. In die salzsaure Lösung gibt man eine Lösung von Brom in Salzsäure; es empfiehlt sich Überschufs von Brom anzuwenden (berechnet sind auf 1 Mol. salzsaures Salz mindestens 4 Atome Brom). Nach dem Umschütteln fällt sofort ein weifser, sehr voluminöser, schön kristallisierter Niederschlag heraus. Der Körper wird auf ein Colliertuch abgesaugt, auf Ton gestrichen und schliefslich im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich, unlöslich in Äther, Gasolin, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigäther. Zur Reinigung kann in wenig Alkohol gelöst und mit Gasolin gefällt werden. Man erhält kleine Nadeln oder Stäbchen, die Verästelung zeigen. In starker Salzsäure ist die Substanz unlöslich und scheint beim Kochen vollkommen beständig zu sein, da keinerlei Veränderung wahrgenommen wurde. In Eisessig ist die Substanz schwer löslich und fällt beim Erkalten kristallisiert heraus. Für die Analyse wurde die Substanz aus Eisessig einmal umkristallisiert, dann wurde nochmals in Alkohol gelöst, mit Eisessig versetzt und bis zur Kristallisation eingedampft. — Langsame Zersetzung tritt bei 240° ein, bei 300° ist die Substanz noch nicht geschmolzen.

0,1868 g Sbst.: 0,1684 g CO_2; 0,0324 g H_2O,
0,1591 g Sbst.: 18 ccm (17°, 725 mm),
0,1575 g Sbst.: 0,2366 g AgBr + AgCl.

$C_7H_6ON_3Br_2Cl$.
Ber.: C 24,45 H 1,74 N 12,23 2Br + Cl 46,58 + 10,33 = 56,91.
Gef.: C 24,58 H 1,93 N 12,53 2Br + Cl 56,53.

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung:



Unentschieden bleibt die Stellung eines Bromatoms im Benzolkern.

f) Oxydation der bromierten Körper.

Sowohl das monobromierte als das dibromierte Blausäureanlagerungsprodukt gibt mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein rotes Oxydationsprodukt, in dem ein Wasserstoffatom der NOH-Gruppe wegoxydiert sein muſs. Beide oxydierten Produkte zeigen sich etwas schwerer löslich in alkalischem Wasser als der nicht bromierte Körper und fallen bei geeigneter Konzentration in kleinen, sternförmig angeordneten Nadeln heraus. Wegen Mangel an Material und weil das in Salzsäure bromierte Produkt bessere Ausbeuten lieferte, auch ein schwerer lösliches oxydiertes Produkt ergab als der in Eisessig monobromierte Körper, wurden hauptsächlich die Oxydationsversuche mit dem dibromierten Körper vorgenommen. Die Bedingungen, unter welchen man den dem Porphyrexid analogen Körper bekommt, sind die folgenden:

Man gibt zu 0,5 g des dibromierten Produktes etwas Wasser (gegen 20—30 ccm), dann Natronlauge, bis sich der Körper vollkommen gelöst hat. Überschuſs von Natronlauge schadet nicht, wirkt im Gegenteil aussalzend. Hierauf wird vorsichtig unter Umschütteln kaltgesättigte Ferricyankaliumlösung hinzugesetzt. Schon die ersten Tropfen erzeugen eine prachtvolle, kirschrote Färbung der Lösung, bei weiterem Zusatz von Ferricyankalium fällt alsbald ein zum groſsen Teil kristallisierter Körper heraus mit metallischem, grünlichem Schimmer. Unter dem Mikroskop erscheinen dunkle, kleine konzentrisch angeordnete Nadeln, manchmal auch längliche Spieſse oder Prismen, die gekreuzt sind; immer aber ist etwas amorphes, bräunliches Zersetzungsprodukt dabei. Man filtriert ab, wäscht mit ganz wenig Wasser aus und streicht auf Ton. Man erhält einen kristallisierten dunkelblauen (beinahe schwarzen) grünlich schimmernden Körper. Im Filtrat ist durch weitere Zugabe von Natronlauge keine Fällung mehr zu erzielen. Die Dunkelrotfärbung des Filtrats hellt sich vielmehr bei längerem Stehen auf, was auf Zersetzung hindeutet. Der erhaltene Körper ist äuſserst unbeständig gegen Lösungsmittel und konnte auf keine Weise umkristallisiert werden. Die Analyse wurde mit der kristallisierten Substanz ohne weitere Reinigung ausgeführt. Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1775 g Sbst.: 0,1524 g CO_2; 0,0265 g H_2O,
0,1618 g Sbst.: 17,9 ccm (18,5°, 717 mm),
0,1596 g Sbst.: 0,0282 g Na_2SO_4,
0,1758 g Sbst.: 0,1892 g AgBr,
0,1724 g Sbst.: 0,1828 g AgBr.

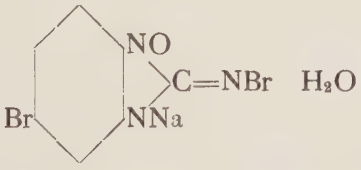
$C_7H_3N_3Br_2ONaH_2O$.
Ber.: C 24,27 H 1,45 N 12,13 Br 46,24 Na 6,64.
Gef.: C 23,41 H 1,66 N 12,01 Br 45,80 Na 5,72,
Br 45,13.

Eine Wasserbestimmung ergab nach dem Trocknen im Vacuum bei 60°:

0,1231 g Sbst.: 0,0061 g H_2O.

Ber.: 5,20 H_2O.
Gef.: 4,96 H_2O.

Der Körper muſs demnach die Formel haben:



Daſs ein Natriumsalz vorliegt und Natrium nicht nur als zufällige Beimengung vorhanden ist, deutet schon das Verhalten des Körpers an, in Alkali fast unlöslich, in Wasser leicht löslich zu sein.

In Anbetracht des Umstandes, daſs man die Substanz durch Umkristallisieren nicht reinigen kann, sind die Analysenresultate immerhin befriedigend.

Auſser der analogen Farbe, die sich mit der der gechlorten Porphyrexide vollkommen deckt, gibt sich die Anwesenheit eines vierwertigen N-Atoms dadurch zu erkennen, daſs aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod in Freiheit gesetzt wird.

Bei der Titration der freigemachten Jodmenge wurde gefunden, daſs durch 0,117 g Substanz 0,0254 g Jod abgeschieden wird, während sich 0,0452 g berechnet, wenn ein Molekül der Verbindung ein Atom Jod in Freiheit setzt. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daſs etwa nur die Hälfte des von der Theorie geforderten Jods abgeschieden

wird. Es scheint sich demnach ein Gleichgewichtszustand einzustellen, in dem die Anhäufung freien Jods die weitere oxydierende Wirkung der NO-Gruppe aufhält.

Ein Versuch, aus dem Natriumsalz die freie Base herzustellen, mifsglückte wegen der allzu grofsen Empfindlichkeit des Körpers gegen Säure.

Durch die Intensität der Farbe in wäfsrigen Lösungen wurde ich veranlafst, das Absorptionsspektrum zu untersuchen. Es zeigte sich vollkommene Absorption des mehr brechbaren Teiles des Spektrums, nur rot und gelb, aufserdem noch etwas grün wird durchgelassen. Mit zunehmender Verdünnung und zugleich fortschreitender Zersetzung vermindert sich die Absorptionsfähigkeit, das breite dunkle Band verschwindet allmählich, ohne sich vorher in einzelne Bänder aufzulösen.

Schlufsbetrachtung.

Im folgenden seien die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammengefafst.

Wie die Versuche ergeben haben, gelingt es nicht, durch Reduktion des o-Nitranilins zu einem in der Oxydationsstufe zwischen dem o-Nitranilin und o-Phenylendiamin stehenden monomolekularen Reduktionsprodukt zu gelangen. Im Laufe der diesbezüglichen Untersuchungen wurden als Reaktionsprodukte folgende Verbindungen erhalten:

1. Phenylendiamin und dessen monoacetyliertes Produkt vom Schmelzpunkt 132°;
2. ein orangeroter Körper, der sich aus Chloroform umkristallisieren liefs, vom Schmelzpunkt 32°;
3. ein braun-violetter Körper $C_{24}H_{21}N_8O_3$ aus Wasser umkristallisierbar, ohne scharfen Schmelzpunkt;
4. gelbes o-Azoxyacetanilid, Schmelzpunkt 181—182,5°;
5. orangerotes o-Azoacetanilid, Schmelzpunkt 270,5°;
6. weifses Hydrazoacetanilid vom Schmelzpunkt 245°.

Da ein Hydroxylaminoderivat nicht zu gewinnen war, konnte ich zu den aromatischen Metalladinen nicht gelangen.

Dagegen konnte ich die Reaktion des Nitrosoisobutyramidins mit Blausäure, welche zum Porphyrexin führt, beim o-Nitrosoacetanilid nachbilden. Es hat den Anschein, als ob diese Fähigkeit, Blau-

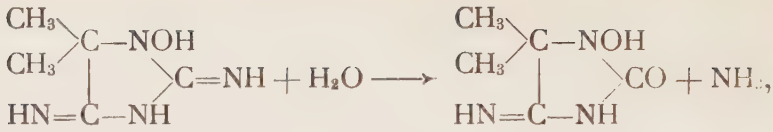
säure unter Bildung eines neuen Ringes zu addieren, eine allgemeine Reaktion derjenigen Körper ist, welche eine Nitroso- und eine Amidogruppe an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, wenn die Amidogruppe durch Substituenten nicht ganz ihres basischen Charakters beraubt ist. Es steht zu erwarten, dafs auch das α-β-Nitrosonaphtylamin

in der gleichen Weise reagieren wird, mindestens, wenn man die Amidogruppe durch Acetylierung auf die Reaktion mit Cyankalium vorbereitet.

Die Gründe, welche für die von O. Piloty und W. Vogel (loc. cit.) vertretene Ansicht von der Konstitution des Porphyrexins geltend gemacht wurden und welche wohl als einwandfrei bezeichnet werden dürfen, konnten ohne weiteres auf nach analogen Vorgängen gebildeten Homologen der aromatischen Reihe übertragen werden. Es ist vielleicht nicht unberechtigt, für das in dieser Arbeit geschilderte Porphyrexin bis auf weiteres den Namen Benzoporphyrexin in Anwendung zu bringen.

Liefs sich dieses Benzoporphyrexin auch nicht wie das Porphyrexin selbst zu einem Benzoporphyrexid unter solchen Umständen oxydieren, dafs seine Isolierung möglich geworden wäre, so konnte man doch bei den di- und monobromierten Benzoporphyrexinen Oxydationsprodukte gewinnen, welche nach Aussehen und Eigenschaften als völlige Analoga des Monochlor- resp. Dichlor-Porphyrexids gelten können.

Was die Eigenschaften der Benzoderivate des Porphyrexins angeht, so bestehen wesentliche Unterschiede von dem Stammkörper nur in dem Grad der Unbeständigkeit. Das Benzoporphyrexin kann als noch fester gefügt bezeichnet werden als das Porphyrexin selbst, denn während letzteres beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak abspaltet,



konnte auch bei stundenlangem Kochen des Benzoporphyrexins keine Ammoniakabspaltung wahrgenommen werden.

Dagegen ist bei dem Benzoporphyrexin der Prozefs der Oxydation, der bei seiner Stammsubstanz fast quantitativ zu dem Porphyrexid führt, kein glatter und zudem ist das sich zwar durch eine blutrote Farbe zu erkennen gebende Benzoporphyrexid von solcher Unbeständigkeit, dafs es nicht isoliert werden konnte. Auch die bromierten Benzoporphyrexide, welche isoliert werden konnten, stehen hinsichtlich ihrer Beständigkeit hinter den einfachen Porphyrexiden zurück und auch ihre Gewinnung aus den bromierten Benzoporphyrexinen ist kein glatter Prozefs.

Das Benzoporphyrexin läfst sich durch Dimethylsulfat methylieren, wie Versuche im kleinen Mafsstab gezeigt haben, und zwar kann man, wie es scheint, zwei verschiedene Äther erhalten, wovon der eine unter Rotfärbung oxydiert werden kann, der andere dagegen ein indifferenter Körper ist. Es steht zu erwarten, dafs man von dem einen Methylprodukt zu einem methylierten Benzoporphyrexid gelangen kann.

Lebenslauf.

Ich, Robert Friedrich Leuchs, protestantischer Konfession, wurde am 24. Juli 1881 zu Nürnberg als Sohn des Chemikers und Fabrikbesitzers Georg Leuchs geboren. Nachdem ich zuerst auf der Vorschule gewesen war, besuchte ich das humanistische „Alte Gymnasium“ zu Nürnberg, um später in das Realgymnasium am gleichen Ort überzutreten; letzteres habe ich im Juli 1901 absolviert. Im ersten Semester 1901/1902 studierte ich an der Universität Berlin Naturwissenschaften, hauptsächlich Chemie. Im darauffolgenden Sommersemester 1902 liefs ich mich an der Universität München immatrikulieren und setzte meine Studien in dem unter der Leitung des Herrn Geheimrates Prof. Dr. von Baeyer stehenden Laboratorium fort. Nachdem ich im Februar 1904 das Verbandsexamen bestanden hatte, wurde ich Assistent in der anorganischen Abteilung des genannten Laboratoriums. Seit Wintersemester 1905/1906 war ich mit der Ausarbeitung einer wissenschaftlichen Untersuchung beschäftigt, deren Ergebnisse in der vorliegenden Dissertation niedergelegt sind.